

# 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



**9º CONGRESSO**  
Brasileiro de **P&D** em  
**PETRÓLEO E GÁS**

**Maceió, AL**  
de 09 a 11 de novembro  
**2017**

*Realização:*



**ABPG**  
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM  
PETRÓLEO E GÁS



## **TÍTULO DO TRABALHO:**

**EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL**

## **AUTORES:**

Wenderson Gomes dos Santos<sup>1</sup>, Douglas Alberto Rocha de Castro<sup>2</sup>, Haroldo Jorge da Silva Ribeiro<sup>3</sup>, Dyenny Ellen lima Lhamas<sup>4</sup>, Nélcio Teixeira Machado<sup>5</sup>, Luiz Eduardo Pizarro Borges<sup>6</sup>

## **INSTITUIÇÃO:**

<sup>1,23,5</sup>Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará,  
<sup>4</sup>Departamento de Engenharia Química, Instituto de Geociências e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, <sup>6</sup>Departamento de engenharia, Instituto Militar de Engenharia

## EVOLUÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL

### Abstract

In this work the evolution of the thermo - catalytic cracking process of the frying oil was studied in a pilot scale, in order to optimize this process. Samples were collected at the condenser outlet at regular intervals of 10 minutes totaling a total of eight samples, from the initial cracking temperature of the condensed product. These samples were analyzed in relation to the index of acidity, saponification index, specific mass, specific viscosity, refractive index, corrosivity to copper, flash point and infrared. The results showed that from the 50 minutes of the start of the cracking, a fuel with low acidity and with chemical and compositional properties were generated in accordance with the norm specified for mineral diesel. In view of this, a modification of this pilot thermo-catalytic cracking plant is proposed. A three-way controller valve would be installed at the outlet of reactor R01. In the first 50 minutes after the start of cracking, all generated gases would be diverted through the valve to the catalytic bed reactor (R02). After this time the command for the valve would be directed to divert the gases directly to the condenser, considering that in these periods the acidity of the product is reduced.

### Introdução

O óleo de fritura usado pode ser transformado em biocombustíveis de alta qualidade. Isto permite também a redução do impacto ambiental causado pela má destinação desse resíduo.

Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biocombustível: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem preço mais reduzido; e, a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas (CHRISTOFF, 2006).

Dentre as metodologias de síntese de biocombustíveis encontra-se o craqueamento ou pirólise de triacilglicerídeos que consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados (SUAREZ *et al.*, 2007). Esse processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa chamada de craqueamento primário é caracterizada pela formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o resto da cadeia. No craqueamento secundário ocorre a degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa.

Os produtos finais do craqueamento são influenciados por diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, sistema de aquecimento, tipo de catalisador, percentual de catalisador, pressão, tipo de reator, tamanho do reator, tempo de residência e vapor (UZUN *et al.*, 2006).

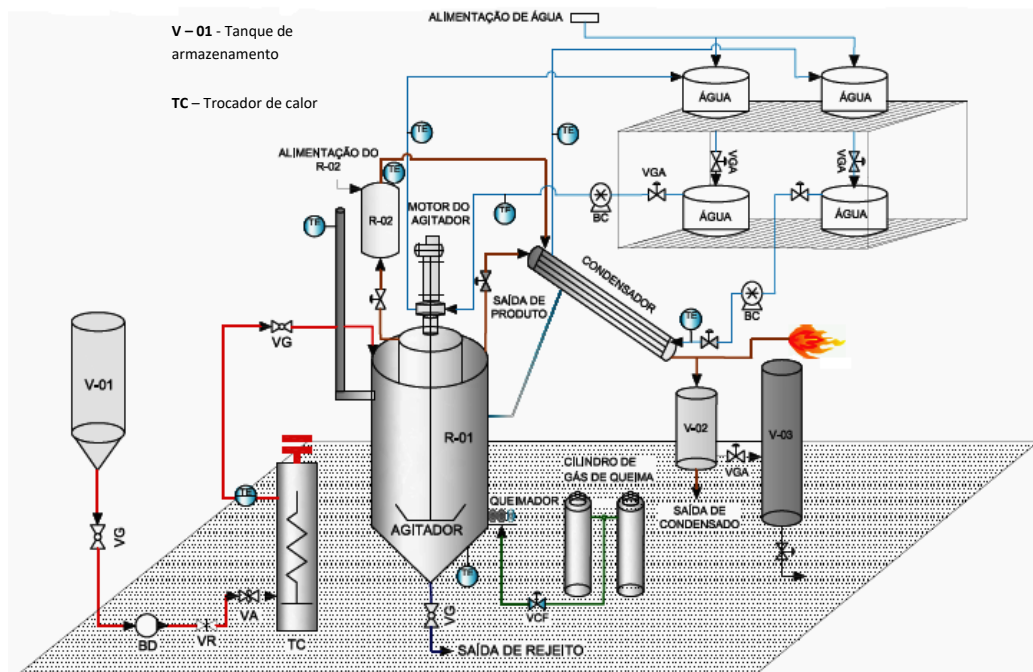
O combustível produzido pelo craqueamento térmico e termocatalítico não pode ser classificado como biodiesel. Trata-se de um biocombustível semelhante ao óleo diesel e pode ser denominado de bio-óleo e produto craqueado líquido. Bio-óleos são misturas multicomponentes composta de moléculas de diferentes tamanhos (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Além disso, o bio-óleo ainda não é um produto comercial e não tem a padrões de qualidade definidos, o que seria necessário para a aplicação comercial futura.

Neste presente trabalho objetivou-se estudar a evolução do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura em escala piloto, com o objetivo de otimizar esse processo.

## Metodologia

### Evolução do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual

O procedimento experimental do craqueamento termocatalítico do óleo de fritura neutralizado em escala piloto foi realizado na planta de craqueamento térmico e termocatalítico da Universidade Federal do Pará, representado na Figura 1.



**Figura 1 - Planta de craqueamento termocatalítico**

Fonte: Mota (2012) adaptado

Inicialmente, mediu-se 50 Kg do óleo de fritura residual neutralizado, o qual foi acondicionado em um tanque (V-01). A matéria prima contida no tanque (V 01) foi bombeado para um trocador de calor, programado para operar na temperatura de 200 °C, sob pressão atmosférica. Após esse pré-aquecimento do óleo, o mesmo foi direcionado para o reator de craqueamento (R 01), sob agitação mecânica de 150 rpm e pressão de operação de 1atm,. Após o acondicionamento do óleo pré-aquecido no reator (R 01), ligou-se o sistema de aquecimento do mesmo fixando a temperatura de operação em 440 °C.

Após o início da quebra das moléculas dessa matéria prima, os gases formados (aldeído, cetona, hidrocarbonetos leves e pesados, acroleína entre outros), foram direcionados ao sistema de condensação, Condensador Double Piper. Os gases condensáveis, inicialmente, foram armazenados em um tanque de coleta de condensado (V-02) de aço inoxidável com capacidade de 30L.

Objetivando o estudo da evolução do processo de craqueamento termocatalítico foram coletadas na saída do vaso V-02 alíquotas em intervalos regulares de 10 minutos, totalizando um total de oito amostras, a partir da temperatura inicial de craqueamento do produto condensado. Após a retirada dessas alíquotas, o produto líquido craqueado restante foi armazenado em toneis com capacidade de 100 L, para posterior purificação e análise. Os gases não condensáveis formados durante a reação foram conduzidos por uma tubulação de aço para serem queimados na saída em uma tocha com o intuito de reduzir os impactos ambientais desse processo.

## Purificação do produto líquido craqueado

Em algumas amostras da dinâmica do processo se verificou a formação de mais de uma fase. Estas amostras foram então separadas usando o processo de decantação em um funil de vidro ( figura 02). Após separação das fases as mesmas passaram por filtração simples, para posterior análise físico química e de composição dos filtrados.

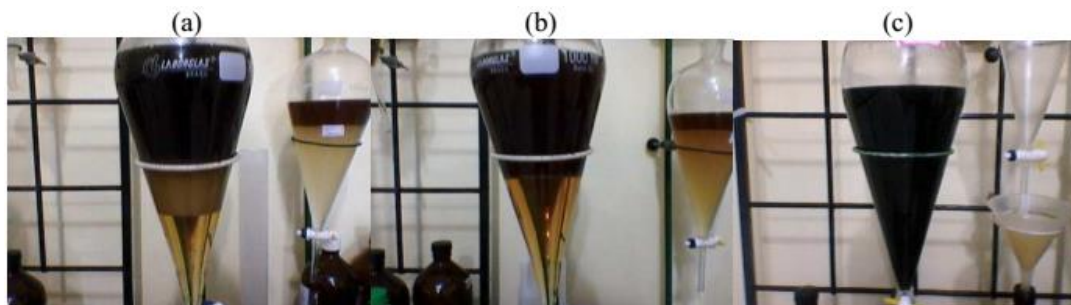


Figura 02 - Sistema de Decantação. 3 fases<sup>a</sup>/ 2 fases<sup>b</sup>/ 1 fase<sup>c</sup>

## Análises físico químicas e composição

Os compostos foram caracterizados em relação ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de refração (refratômetro Abbé); viscosidade cinemática, e massa específica, segundo a AOCS (American Oil Chemists' Society). Também foi realizada a análise de corrosividade em lâmina de cobre, ponto de fulgor e infra vermelho.

## Resultados e Discussão

A evolução da variação da temperatura de craqueamento com o tempo de reação e a evolução do índice de acidez (I.A) em função do tempo de reação estão apresentadas nas Figuras 03 e 04, repectivamente.

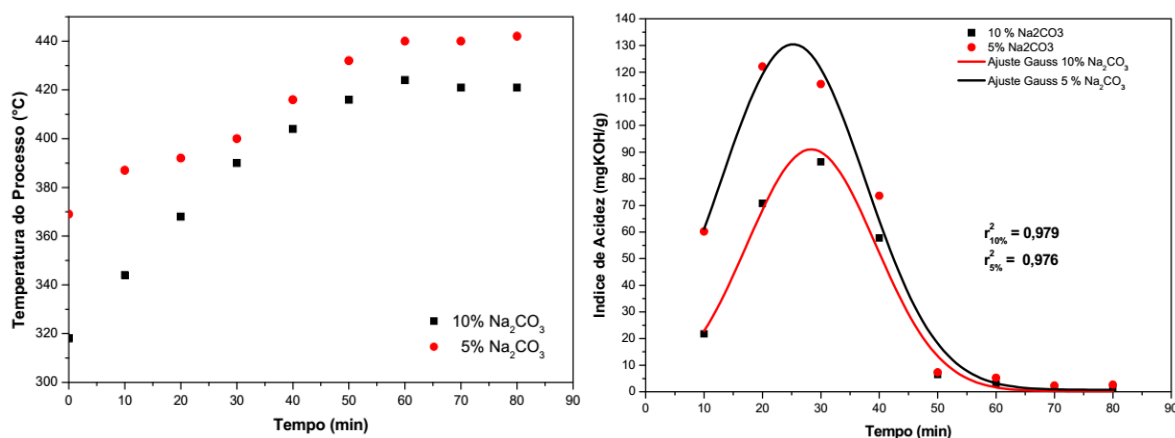


Figura 03 - variação da temperatura de craqueamento com o tempo de reação / Figura 04 – Evolução do índice de acidez em função do tempo de reação

Nota-se que nos primeiros 20 minutos de craqueamento o índice de acidez aumentou de forma brusca. Demonstrando que nesse intervalo de tempo à predominância do craqueamento primário. Provavelmente isso ocorreu devido o reator está cheio, reduzindo o tempo de contato dos produtos gerados na primeira etapa do craqueamento com o catalisador, visto que os gases gerados eram imediatamente destinados ao condensador. A partir de 30 minutos o I.A decresceu de forma

significativa, devido a quebras dos ácidos graxos por meio da descarboxilação e da descarboxilação. No entanto, apenas quando o processo atingiu 50 minutos tivemos índices abaixo de 10 mgKOH/g. A partir de 50 minutos se observou um decréscimo quase linear, atingindo valores mínimos quando decorridos 70 minutos de processo (1,42 mgKOH/g para o craqueamento com 10% de catalisador e 2,35 mgKOH/g para o realizado com 5%).

Pode-se inferir que a maioria dos ácidos graxos livres presentes no produto final foram formados nos primeiros 50 minutos de craqueamento, onde a temperatura de craqueamento tendeu em uma crescente. Decorridos 50 minutos após o início do craqueamento a temperatura tendeu a se estabilizar. Nessas condições a ação do catalisador foi mais efetiva quanto à desoxigenação dos ácidos graxos.

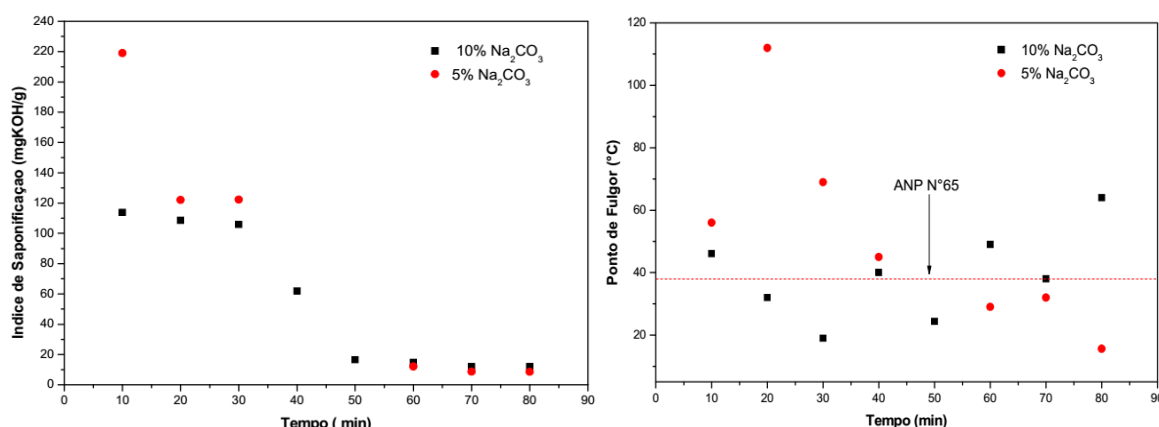
Tendo em vista isso, propõem-se uma modificação nessa planta piloto de craqueamento térmico e termocatalítico. Uma válvula controladora de três vias seria instalada na saída do reator R01. Nos primeiros 50 minutos, após o início do craqueamento, todos os gases gerados seriam desviados, através dessa válvula, para o reator (R02) de leito catalítico, com o intuito de reduzir a elevada acidez nesse período. Decorridos esse tempo acionaria o comando para a válvula desviar os gases diretamente para o condensador, tendo em vista que nesses períodos a acidez do produto está reduzida.

Observou-se que a variação do índice de acidez com o tempo ocorria de forma não linear. Aplicando-se o ajuste não linear de Gauss nos dados, verifica-se que essa variação se comporta de maneira gaussiana. Para o craqueamento realizado com 10% de catalisador esse ajuste ocorreu com  $r^2 = 0,979$  e  $r^2 = 0,976$  para o realizado com 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Nas Figuras 05 e 06 estão apresentadas a evolução do índice de saponificação e ponto de fulgor em função do tempo de reação, tanto para o craqueamento com 10% catalisador, quanto para o com 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

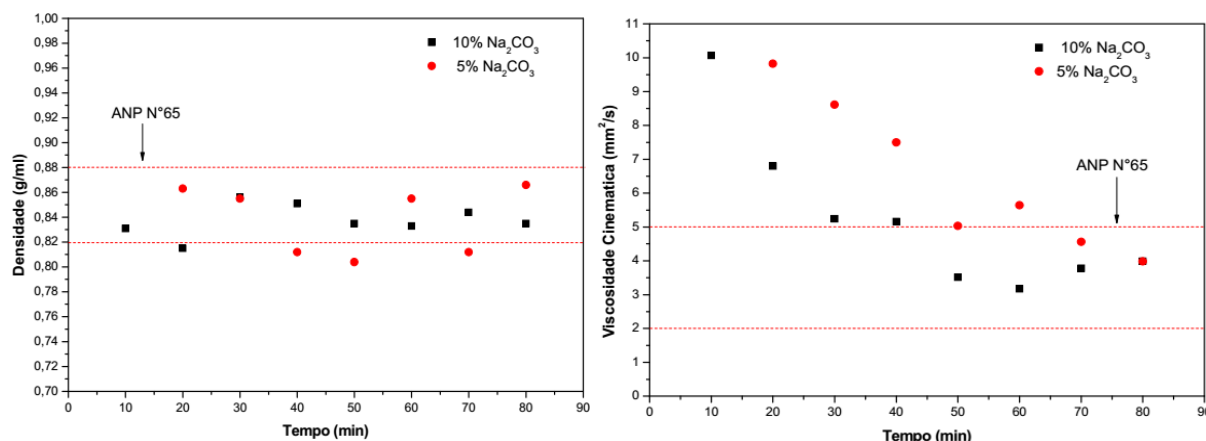
À medida que o craqueamento ocorria, aumento do tempo de craqueamento, o índice de saponificação decresce. Esse decréscimo ocorre de maneira brusca nos primeiros 50 minutos e de maneira branda de 50 a 80 minutos.

A maioria das amostras, em relação ao ponto de fulgor, se manteve em consonância com a norma supracitada, ou seja, tiveram seus valores superiores a  $38^\circ\text{C}$ . As amostras que não tiveram o ponto de fulgor superior a  $38^\circ\text{C}$  possivelmente apresentam um alto teor de substâncias voláteis. Uma alternativa eficaz para retirada desses voláteis seria a destilação.



**Figura 05 – Evolução do índice de saponificação em função do tempo de reação / Figura 06 - Evolução do ponto de fulgor em função do tempo de reação**

As variações da densidade e da viscosidade cinemática com o tempo de reação estão apresentadas nas Figuras 07 e 08



**Figura 07 - Evolução da densidade em função do tempo de reação / Figura 08 - Evolução da viscosidade cinemática em função do tempo de reação**

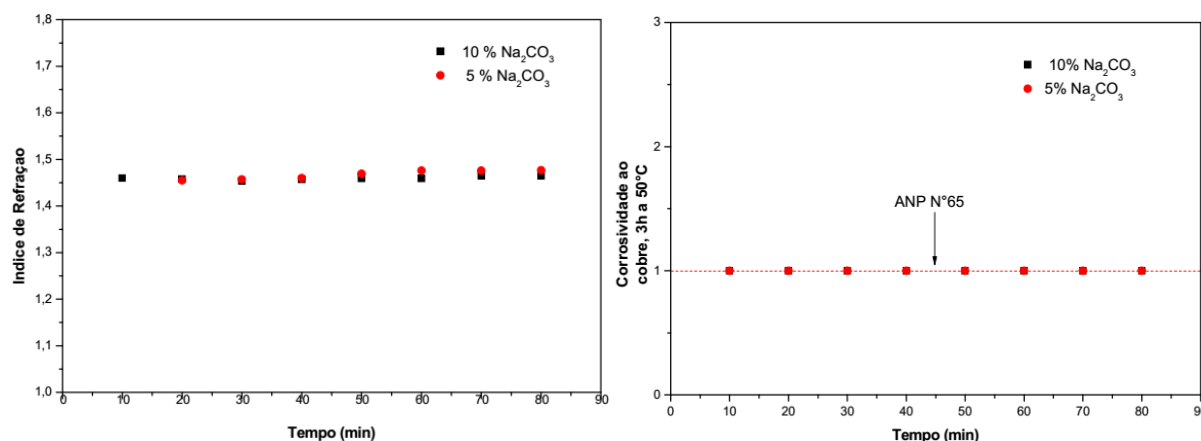
A maioria das amostras, tanto para o craqueamento com 10% de catalisador quanto com 5%, variou dentre dos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP N°65) para o óleo diesel no que se refere à densidade. As amostras que apresentaram densidade inferior a norma supracitada, provavelmente estão constituídas de hidrocarbonetos de cadeia menores, possivelmente enquadradas na faixa do querosene ou da gasolina.

Em relação à viscosidade cinemática, as amostras iniciais apresentavam valores elevados, incompatíveis com a ANP N°65, devido a predominância do craqueamento primário nesse primeiro momento. Com o decorrer do craqueamento essa característica físico-química decresceu até valores compatíveis com a ANP N°65. Essa adequação ocorreu decorridos 50 minutos de craqueamento.

A evolução do índice de refração (I.R) e corrosividade ao cobre com o tempo de reação estão apresentadas nas Figura 09 e 10, repectivamente.

O índice de refração teve um leve acréscimo com o decorrer do tempo de craqueamento, possivelmente devido presença de moléculas maiores nas amostras finais.

A corrosividade ao cobre permaneceu inalterada durante toda a dinâmica do processo, adequando-se a norma supracitada.



**Figura 09 - Evolução do índice de refração a em função do tempo de reação / Figura 10 - Evolução da corrosividade ao cobre em função do tempo de reação**

Os infravermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação do craqueamento termocatalítico com 10% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> estão apresentados na Figura 11. Nota-se o desaparecimento da banda 1743 cm<sup>-1</sup> em todas as amostras, característica das carbonilas dos ésteres de triglicerídeos.

Nos espectros de infravermelho de 20 minutos, 30 minutos e 40 minutos da dinâmica de processo, ocorre um alargamento na faixa de 2400 cm<sup>-1</sup> a 3400 cm<sup>-1</sup> e presença da banda de

estiramento característica de ácidos carboxílicos em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , ratificando a alta acidez dessas amostras.

A partir de 50 minutos observa-se que o estreitamento na faixa de  $2400\text{ cm}^{-1}$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , junto com a redução da intensidade de transmitância da banda característica de ácidos carboxílicos em  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Assim, observa-se a redução gradativa dos ácidos graxos.

As demais bandas dos espectros estavam presentes em todas as amostras. Vibração na região de  $3.404$  a  $3.445\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento (Deformação axial) do grupo hidroxila (OH), e no intervalo de  $2852$  a  $2946\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , sobrepostos à larga banda de estiramento O-H (ALBUQUERQUE et al., 2005; )

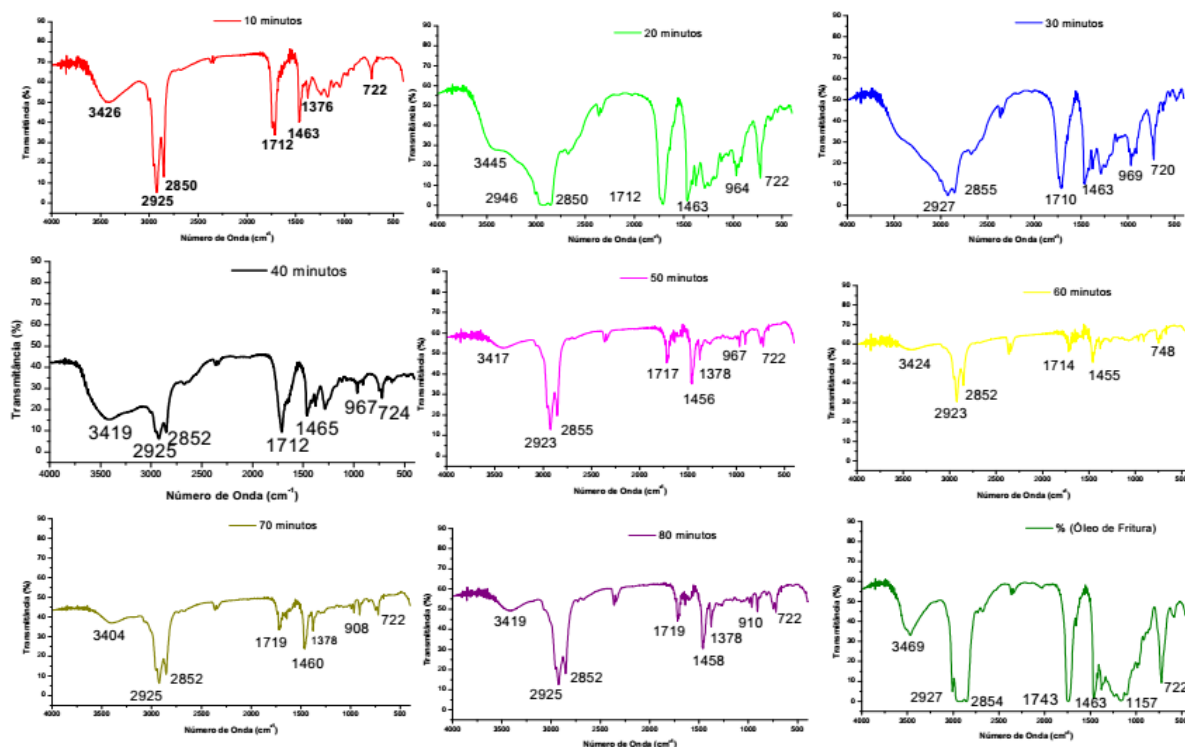


Figura 11 - Infra vermelhos das amostras da evolução do processo com o tempo de reação

## Conclusões

A evolução do processo do processo de craqueamento, para o teste em escala piloto, permitiu inferir que os intervalos de tempos finais do craqueamento propicia a formação de um combustível com baixo teor de acidez, indicando que a ação do catalisador foi mais efetiva, quanto à desoxigenação dos ácidos graxos, nos instantes finais. As propriedades físico químicas dos produtos formados variaram durante todo o processo, mas entraram em conformidade a norma especificada para o diesel nos períodos finais do processo.

## Agradecimentos

OS AUTORES AGRADECEM O APOIO TÉCNICO E FINANCEIRO DAS SEGUINTE ENTIDADES: UFPA, IME E CAPES



## Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S.G.C.; BARBOSA NETO, N.M.; CORREA, D.S.; ZILIO S.C. **Characterization of. Buriti (*Mauritiaflexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v.16, nº6 a, p.1113-1117, 2005.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 65, de 06 de novembro de 2011. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF.

AOCS - American Oil Chemists Society, 5ed. Champaign, 2001.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. **Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil.** *Energy Fuels.* v 18 (2), p.590–598. 2004

CHRISTOFF, P.; **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: guaratuba, litoral Paranaense.** dissertação (mestrado em desenvolvimento de tecnologias), Instituto de Engenharia do Paraná - IEP, 2006.

MOTA, S. A. P. **Estudo da Obtenção de Biocombustíveis a partir do Processo de Craqueamento em Diferentes Escalas de Produção.** Qualificação de Tese (Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

SANTOS. W.G. **Craqueamento termocatalítico do óleo de fritura residual.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; *Quim. Nova* 2007, 30, 667.

UZUN, B. B.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E.; *Bioresour. Technol.*; (2006), 97, 569.